

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-230161

(43)Date of publication of application : 07.09.1993

(51)Int.Cl.

C08F299/08
C09D175/04

(21)Application number : 04-069500

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.1992

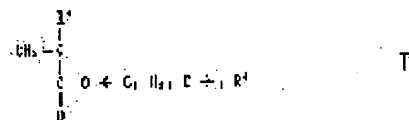
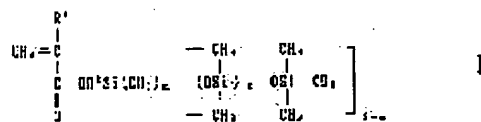
(72)Inventor : ONO ICHIROU

(54) GRAFT COPOLYMER AND COATING COMPOSITION USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject copolymer, composed of a backbone polymer composed of a vinylic polymer and a branch polymer prepared by grafting an organopolysiloxane, etc., onto the backbone polymer, excellent in weather resistance, water repellence, anti-fouling and mold release properties and lubricity and useful as coatings, etc.

CONSTITUTION: The objective copolymer is composed of (A) a backbone polymer composed of a vinylic polymer such as (meth)acrylic acid and (B) a branch polymer, composed of an organopolysiloxane and a branch polymer, composed of a polyoxyalkylene and grafted onto the backbone polymer. Furthermore, a coating composition consisting essentially of the copolymer is obtained. This copolymer is obtained by copolymerizing, e.g. a compound of formula I [R₁ is H or methyl; R₂ is 1-11C bifunctional hydrocarbon; (m) is 0-2; (n) is 0-200] with a compound of formula II [R₃ is R₁; R₄ is H, 1-4C monovalent hydrocarbon or acetyl; (i) is 2≤(i)<3; j is 2-50].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.08.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2611893

[Date of registration] 27.02.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

Searching PAJ

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-230161

(43) 公開日 平成5年(1993)9月7日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 299/08	M R Y	7442-4 J		
C 0 9 D 175/04	P H R	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平4-69500

(22) 出願日 平成4年(1992)2月18日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 小野 猪智郎

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54) 【発明の名称】 グラフト共重合体及びそれを用いた被覆組成物

(57) 【要約】

【構成】 ビニル系重合体からなる幹ポリマーと、該幹ポリマーにグラフトされたオルガノポリシロキサンからなる枝ポリマー及びポリオキシアルキレンからなる枝ポリマーとからなるグラフト共重合体及び該グラフト共重合体を主成分とする被覆組成物。

【効果】 本発明のグラフト共重合体を主成分とする被覆組成物は、耐候性、撥水性、防汚性、離型性、潤滑性に優れているだけでなく、帯電防止性能にも優れている。更に、本発明のグラフト共重合体は枝ポリマーとして、オルガノポリシロキサンからなる枝ポリマーとポリオキシアルキレンからなる枝ポリマーを有することから、従来のオルガノポリシロキサンからなる枝ポリマーのみを有する共重合体よりも撥水性、潤滑性に優れている。また、本発明のグラフト共重合体は、幹ポリマーにヒドロキシアルキルエステル類の共重合体を含む場合、このグラフト共重合体を主成分とする被覆組成物に多官能イソシアネート化合物を配合すると耐溶剤性も向上させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル系重合体からなる幹ポリマーと、該幹ポリマーにグラフトされたオルガノポリシロキサンからなる枝ポリマー及びポリオキシアルキレンからなる枝ポリマーとからなるグラフト共重合体。

【請求項2】 請求項1に記載のグラフト共重合体を主成分とする被覆組成物。

【請求項3】 幹ポリマーがラジカル重合性ヒドロキシアルキルエステル類に由来する構成単位からなる請求項1に記載のグラフト共重合体を主成分とする、請求項2に記載の被覆組成物であって、さらに多官能イソシアネート化合物を含有してなる被覆組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ビニル系重合体からなる幹ポリマーにオルガノポリシロキサンからなる、枝ポリマー及びポリオキシアルキレンからなる枝ポリマーがグラフトされているグラフト共重合体、及び該グラフト共重合体を主成分とする被覆組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ラジカル重合性基含有シリコンマクロマーを使用したシリコン系グラフト共重合体は、耐候性、撥水性、防汚性、離型性、潤滑性に優れていることから、被覆材料として大きな関心が持たれている（特開昭58-154766号、特開昭59-20360号、特開昭59-126478号、特開昭61-151272号、特開昭62-156172号）。然しながら、従来のシリコン系グラフト共重合体は、いずれも幹ポリマーがビニル系重合体、枝ポリマーがオルガノポリシロキサンのグラフト共重合体であり、これを主成分とする被覆材料は、帯電防止性能に劣るという欠

*点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、耐候性、撥水性、防汚性、離型性、潤滑性に優れるだけでなく、帯電防止性能にも優れたシリコン系グラフト共重合体及び該共重合体を使用する被覆組成物を提供することにある。

【0004】

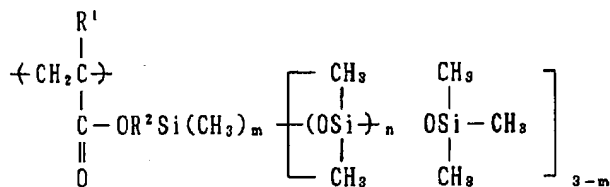
【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明は、ビニル系重合体からなる幹ポリマーと、該ポリマーにグラフトされたオルガノポリシロキサンからなる、枝ポリマー及びポリオキシアルキレンからなる枝ポリマーとからなるグラフト共重合体、及び該グラフト共重合体を主成分とする被覆組成物を提供するものである。

【0005】 グラフト共重合体

本発明のグラフト共重合体は、ビニル系重合体からなる幹ポリマーにグラフトされた枝ポリマーとして、オルガノポリシロキサンからなる枝ポリマーとポリオキシアルキレンからなる枝ポリマーを有する。上記オルガノポリシロキサンとしては、例えば、ジメチルポリシロキサン、炭素原子数2～10のジアルキルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルトリクロロプロピルポリシロキサン等が挙げられ、この中で、ジメチルポリシロキサンが好ましい。

【0006】 本発明のグラフト共重合体において、このオルガノポリシロキサンからなる枝ポリマーを含む単位を構成単位(a)として、構成単位(a)を具体的に表すと、例えば、

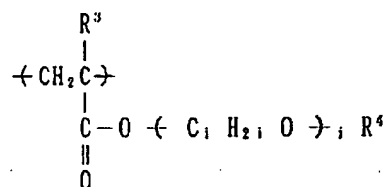
【化1】



(式中、R¹ は水素原子又はメチル基、R² は酸素原子で中断されていてもよい炭素原子数1～11の2価の炭化水素基、mは0.1又は2、nは平均重合度を表す0～20の数である。)で表される。

【0007】 上記のポリオキシアルキレンとしては、例えば、エチレンオキシド重合体、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体等が挙げられる。本発明のグラフト共重合体において、このポリオキシアルキレンからなる枝ポリマーを含む単位を構成単位(b)として、この構成単位(b)を具体的に表すと、例えば、

【化2】

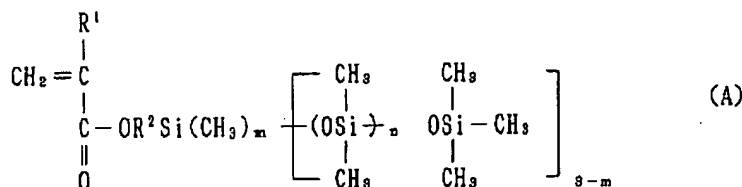


(式中、R³ は水素原子又はメチル基、R⁴ は水素原子、炭素原子数1～4の1価の炭化水素基又はアセチル基、1は2≤1<3の数、jは平均重合度を表す2～50の数である。)で表される。

【0008】 更に、枝ポリマーを含まない単位を構成単位(c)とすると、構成単位(c)は、ラジカル重合性モノマーを共重合したものである。そのラジカル重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸又はメタクリル酸

(以下(メタ)アクリル酸という) ; (メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル等のアルキルエステル類、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル等のヒドロキシアルキルエステル類、アクリルアミド等の酸アミド類、(メタ)アクリル酸パーフロロデシルエチル、(メタ)アクリル酸パーフロロオクチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフロロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸パーフロロブチルエチル等パーフロロエステル類等の(メタ)アクリル酸の各種誘導体 ; スチレン又はスチレン誘導体 ; フマル酸、マレイン酸又はこれらの誘導体 ; ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のラジカル重合性珪素化合物 ; アクリロニトリル、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ビニルアルキルエーテル等が挙げられる。これらのラジカル重合性モノマーは、単独で用いることも二種以上を組み合わせ用いることもできる。

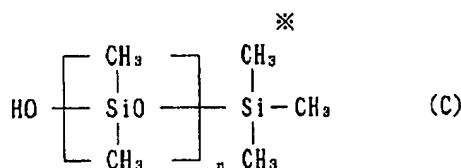
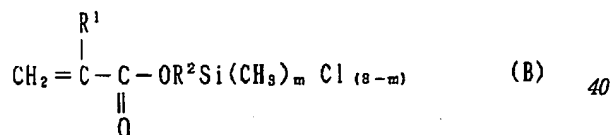
【0009】本発明のグラフト共重合体において、上記ラジカル重合性モノマーの中の(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル等のヒドロキシアルキルエステル類の共重合体を含有する場合、このグラフト共重合体を被覆組成物に使用する際に、架橋剤として多官能イソシアネート化合物を配合すると、耐溶*



(式中、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は前記のとおりである。)で表される化合物である。

【0012】一般式(A)で表される化合物は、例えば、一般式(B) ;

【化4】



(式中、 n は前記のとおりである。)で表される末端水配基置換ジメチルポリシロキサンとを、常法に従い脱塩酸反応させることにより得ることができる。上記一般式

*剤性も向上させることができる。これについての詳細は後述する。

【0010】本発明のグラフト共重合体は、構成単位(c)が含まれず、構成単位(a)及び構成単位(c)から構成されてもよい。本発明のグラフト共重合体中の構成単位(a)及び(b)の比率は(a)、(b)及び他のラジカル重合性モノマーの種類によって異なり、一概には言えないが、一般的には(a)が5~60重量%、(b)は2~50重量%、好ましくは(a)が10~50重量%、(b)は5~30重量%である。(a)が少なすぎると、耐候性、撥水性、防汚性、離型性、潤滑性が不十分である一方、多すぎると造膜性が不十分となる。また、(b)が少なすぎると帯電防止性が不十分であり、多すぎると撥水性、離型性、潤滑性が不十分となる。

【0011】グラフト共重合体の製造

本発明のグラフト共重合体は、ラジカル重合性基含有オルガノポリシロキサン化合物とラジカル重合性基含有ポリオキシアルキレン化合物及びこれらと共重合可能な前記のラジカル重合性モノマーを所定量配合して共重合することにより得られる。ラジカル重合性基含有オルガノポリシロキサン化合物のラジカル重合性基としては、例えば、アクリル基 ; メタクリル基 ; ビニル基 ; アリル基等のアルケニル基 ; スチリル基等が挙げられる。ラジカル重合性基含有オルガノポリシロキサン化合物としては、好ましくは、一般式(A) ;

【化3】

※(式中、 R^1 、 R^2 及び m は前記のとおりである。)で表されるアクリレート又はメタクリレート置換クロロシラン化合物と、一般式(C) ;

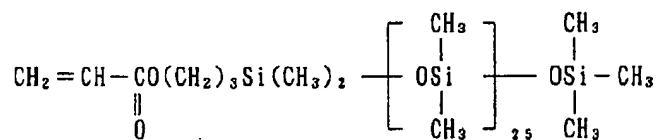
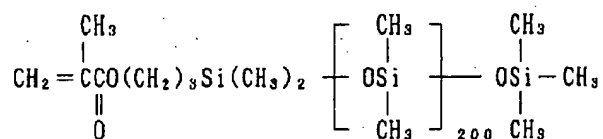
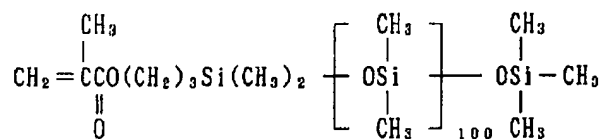
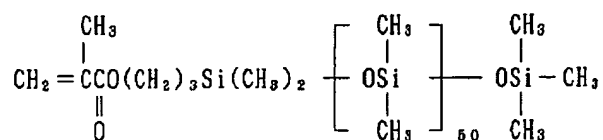
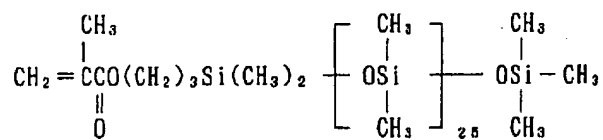
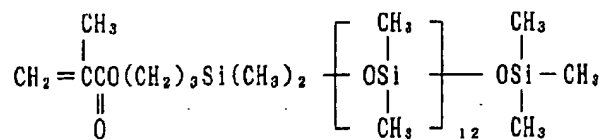
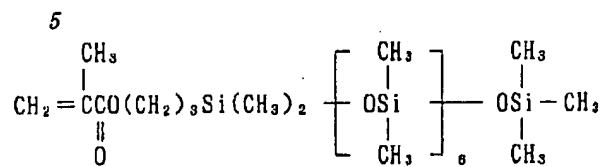
【化5】

(A)で表される化合物の具体例としては、例えば以下に示すものが挙げられる。

【化6】

(4)

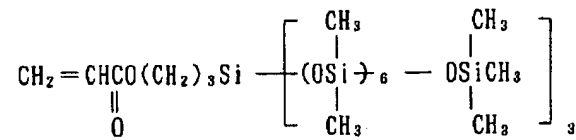
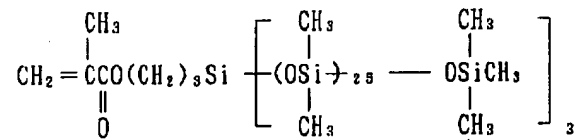
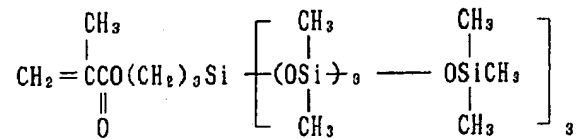
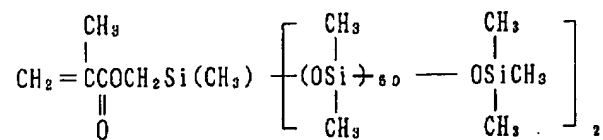
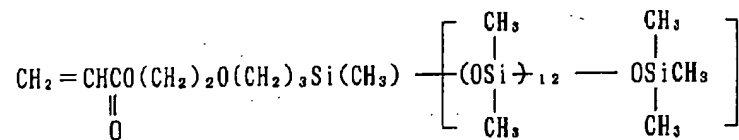
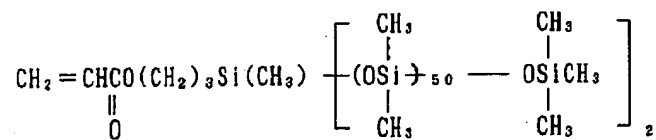
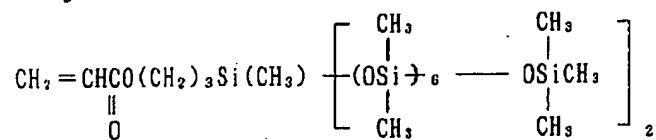
特開平5-230161



【化7】

9

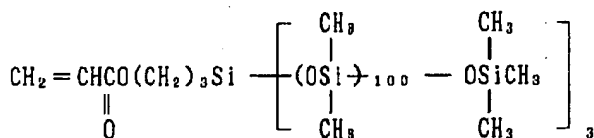
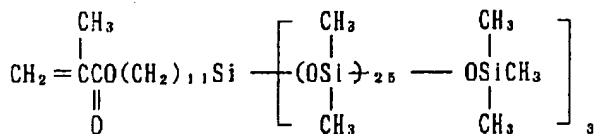
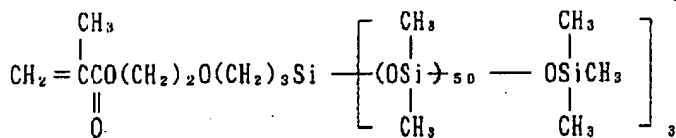
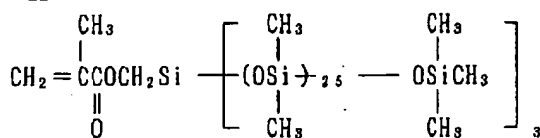
10



【化9】

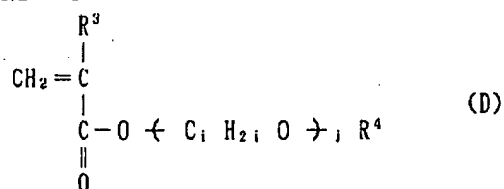
11

12



【0013】ラジカル重合性基含有ポリオキシアルキレン化合物のラジカル重合性基としては、例えば、アクリル基；メタクリル基；ビニル基；アリル基等のアルケニル基；スチリル基等が挙げられる。ラジカル重合性基含有ポリオキシアルキレン化合物としては、好ましくは、一般式(D)；

【化10】



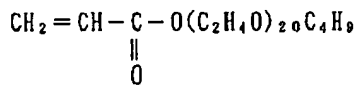
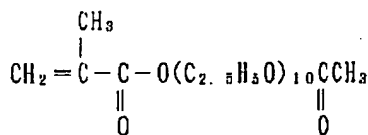
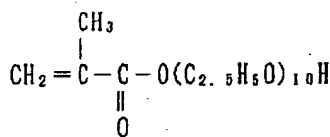
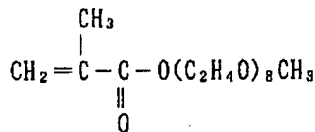
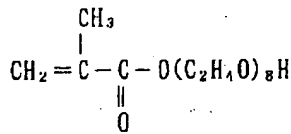
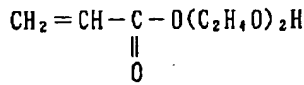
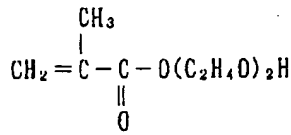
(式中、 R^3 、 R^4 、 i 及び j は前記のとおりである。)で表される化合物である。上記一般式(D)で表される化合物の具体例としては、例えば以下に示すものが挙げられる。

【化11】

(8)

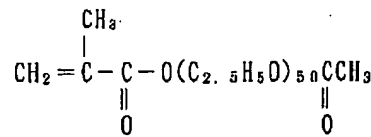
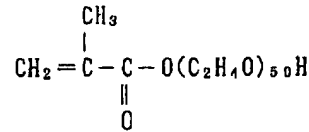
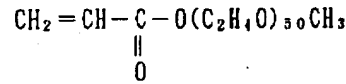
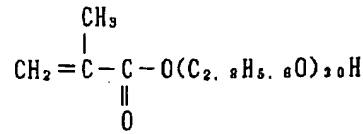
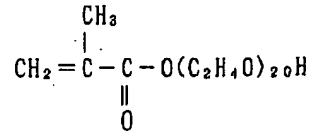
特開平5-230161

13



【化12】

14



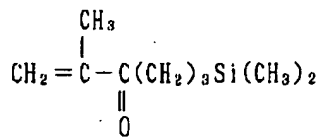
【0014】共重合はベンゾイルパーオキシド、ジク
 30 ミルパーオキシド等の過酸化物類；アゾビスイソブチ
 ロニトリル等アゾ系化合物類等の、通常のラジカル重
 開始剤の存在下に行われ、溶液重合法、乳化重合法、懸
 濁重合法、塊状重合法の何れの方法を適用することも可
 能である。これらのうち、溶液重合法は得られる共重合
 物の分子量を最適範囲に調整することが容易であり、特
 に好ましい方法である。この場合に用いられる溶媒とし
 ては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化
 水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン
 等のケトン類；酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステ
 40 ル類等の一種又は二種以上の混合物が挙げられる。ま
 た、反応温度は50~180℃、特に60~120℃の範囲内で
 行うのが好ましく、この温度条件下であれば5~10時間
 程度で反応を完結させることができる。

【0015】被覆組成物

本発明の被覆組成物としては、上述のようにして得られ
 たグラフト共重合体溶液をそのまま使用してもよいし、
 グラフト共重合体を分離し別の溶剤に溶解してもよい。
 該組成物には、必要に応じてその他の溶剤、架橋剤、上
 記グラフト共重合体以外の樹脂、充填剤その他の各種添
 50 加剤等を任意に組み合わせて添加することができる。溶

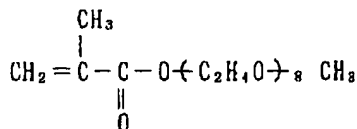
剤は組成物の粘度調整、被膜の膜厚調整等を目的として使用され、本発明のグラフト共重合体と相溶するものであれば特に制限はなく、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；n-ヘキサン、n-オクタン、n-デカンなどの脂肪族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などの塩素系化合物類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジオキサン、ジメチルフォルムアミドなどを例示することができる。これらは単独で使用

することも二種以上を組み合わせることもできる。
 【0016】本発明の被覆組成物は、前記グラフト共重合体を溶剤に溶解するだけでよく、これによって優れた常乾型塗料が得られる。共重成分として、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル等のヒドロキシアルキルエステル類を使用した場合には、更に架橋剤として多官能イソシアネート化合物を配合することにより、耐溶剤性に優れた被膜を得ることのできる常温硬化型塗料とすることも可能である。上記多官能イソシアネート化合物は2官能以上のものであれば特に制限はなく、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TODI)、ナフタリンジイソシアネート(NDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)などのジイソシアネート類；トリメチロールプロパン(TMP)、変性TDI、イソシアヌレート結合TDI、TMP変性HDI、イソシアヌレート結合HDI、ビュレット結合HDI、TMP変性IPDI、イソシアヌレート結合IPDIなどのポリイソシアネート類が例示される。イソシアネート化合物の配合量は本発明のグラフト共重合体の水酸基1当量に対して0.5~2.0当量、特に0.8~1.5当量とすることが好ましい。また、この場合架橋促進剤としてジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫*



で表されるラジカル重合性基含有ジメチルポリシロキサン化合物35重量部、下記式；

【化14】



*ジラウレートなどの有機錫化合物を微量加えて架橋を促進してもよい。

【0017】本発明の被覆組成物はグラフト共重合体を主成分とするものであるが、必要に応じてフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂等の他の樹脂を配合しても良い。また、皮膜の強度向上を目的として、シリカ、アルミナ、ガラス粉、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、マイカ粉、二酸化チタン、ウォラストナイト、水酸化マグネシウム等の無機質充填剤を配合しても、その他の添加剤、例えば酸化防止剤、老化防止剤、帯電防止剤、着色剤等を配合しても良い。

【0018】有用性

本発明のグラフト共重合体を主成分とする被覆組成物は、枝ポリマーの一つであるオルガノポリシロキサンが塗膜表面に濃縮されるので、耐候性、撥水性、離型性、潤滑性及び防汚性が発現する一方、ポリオキシアルキレンからなる枝ポリマーを含有することにより優れた帯電防止性能を有する。更に、親水性のポリオキシアルキレンを含有しているにもかかわらず、従来のオルガノポリシロキサンからなる枝ポリマーのみを含有するグラフト共重合体よりも撥水性、潤滑性に優れている。これは、本発明のグラフト共重合体には、オルガノポリシロキサンと相溶しないポリオキシアルキレンが存在することにより、オルガノポリシロキサンが塗膜表面にいっそう濃縮され易いからであると推定される。従って、本発明のグラフト共重合体を主成分とする被覆組成物は、感熱転写記録用インクリボンの背面処理剤、磁気テープの背面処理剤、建築用耐候性塗料、着氷・着雪防止塗料、貼り紙・落書き防止塗料、海中生物付着防止塗料、コンクリート用防水塗料等に使用することができる。

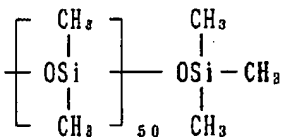
【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0020】合成例1

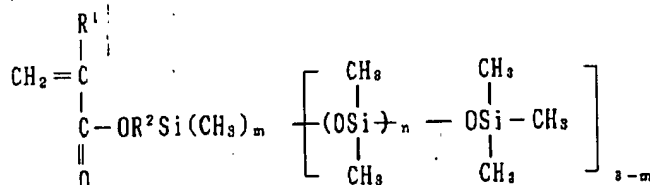
ガラス製反応容器に、下記式；

【化13】



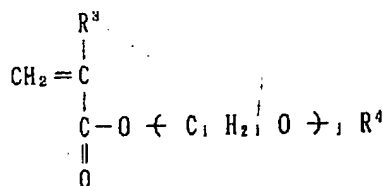
で表されるラジカル重合性基含有ポリオキシアルキレン化合物30重量部、メタクリル酸メチル28重量部、メタクリル酸ヒドロキシエチル7重量部、メチルエチルケトン75重量部、メチルイソブチルケトン75重量部及びアゾビスイソブチロニトリル2重量部を仕込み、窒素気流中撹拌しながら80~85℃で5時間共重合反応を行い、固形分40重量%の粘稠な溶液を得た。更に、この溶液の固形分換算の水酸基当量をJIS K 0070に従って測定したとこ

ろ、1880 g/molであった。次に、この溶液にメタノールを過量に加え、共重合体を沈降、洗浄する操作を3回行った後、100℃、10mmHgで減圧乾燥して無色透明固体状の共重合体を得た。得られた共重合体について、赤外線吸収スペクトル及び¹H NMRスペクトルの分析を行った結果、ジメチルポリシロキサン及びポリオキシアルキレンがグラフトされた共重合体であることが確認された。また、GPCのよるポリスチレン換算の重量平均分*



(式中、R¹、R²、m及びnは表1に示す。)で表されるラジカル重合性基含有ジメチルポリシロキサン化合物、式(D);

【化16】



(式中、R³、R⁴、l及びjは表1に示す。)で表されるラジカル重合性基含有ポリオキシアルキレン化合物、表1に示すラジカル重合性モノマー及び溶剤を使用

*子量は約61,000であった。

【0021】合成例2~9

各合成例において、合成例1で使用したラジカル重合性基含有ジメチルポリシロキサン化合物、ラジカル重合性基含有ポリオキシアルキレン化合物、ラジカル重合性モノマー及び溶剤の代わりに、式(A);

【化15】

した以外は合成例1と同様にして、グラフト共重合体溶液を得た。この溶液について、それぞれ合成例1と同様に固形分の濃度及び水酸基当量を測定した。更に、合成例1と同様に固体状の共重合体を得て、重量平均分子量を測定した。その結果を表2に示す。

20 【0022】なお、表1中のMMAはメタクリル酸メチル、BMAはメタクリル酸ブチル、ZHEAはアクリル酸-2-エチルヘキシル、HEMAはメタクリル酸ヒドロキシエチル、PFMAはメタクリル酸パークロオクチルエチル、MEKはメチルエチルケトン、MIBKはメチルイソブチルケトンを表す。

【0023】

【表1】

	ラジカル共重合性基含有ジメチル ポリシロキサン化合物 (A)						ラジカル重合性基含有ポリ オキシアルキレン化合物 (D)						他の共重合モノマー (重量部)					溶剤 (重量部)	
	R ₁	R ₂	m	n	重量部	R ₃	R ₄	k	ℓ	重量部	MMA	BMA	2EHA	HEMA	PTMA	MEK	NIBK		
合成例 1	CH ₃	←CH ₂ → ₃	2	50	35	CH ₃	CH ₃	2	8	30	28			7		75	75		
合成例 2	CH ₃	←CH ₂ → ₃	2	50	35	CH ₃	CH ₃	2	8	10	48			7		75	75		
合成例 3	CH ₃	←CH ₂ → ₃	2	50	10	CH ₃	CH ₃	2	8	30	53			7		75	75		
合成例 4	CH ₃	←CH ₂ → ₃	2	50	10	CH ₃	CH ₃	2	8	50	33			7		75	75		
合成例 5	H	←CH ₂ → ₃	1	6	50	CH ₃	H	2.5	20	20	20	5		5		0	150		
合成例 6	CH ₃	-CH ₂ -	1	100	40	H	C ₆ H ₅	2	8	20	30		5	5		75	75		
合成例 7	CH ₃	←CH ₂ → ₃	0	12	20	CH ₃	H	2.8	20	40	25			10	5	150	0		
合成例 8	CH ₃	←CH ₂ → ₃	2	25	40	CH ₃	CH ₃	2	8	30	30					75	75		
合成例 9	CH ₃	←CH ₂ → ₃	2	25	40					0	50	5	5			75	75		

[0024]

[表 2]

	固形分 (%)	固形分の水酸基当量 (g/mol)	G P Cによる重量 平均分子量
合成例 1	40	1880	61.000
合成例 2	40	1800	77.800
合成例 3	40	1850	41.900
合成例 4	40	1880	156.000
合成例 5	40	1320	83.500
合成例 6	40	2580	99.200
合成例 7	40	930	53.100
合成例 8	40	—	122.100
合成例 9	40	—	58.600

【0025】実施例1

合成例1で得られたグラフト共重合体溶液をメチルエチルケトン/酢酸エチル（重量比1：1）の混合溶剤で固形分が20重量%となるように希釈した。この希釈した溶液をアルミ板にスピナーで塗布して、24時間室温で風乾したところ、膜厚10 μ mの透明な被膜が得られた。この被膜について、下記の方法で、外観、水の接触角、動摩擦係数、耐候性、耐溶剤性及び帯電防止性を調べた。その結果を表3に示す。

【0026】(1) 外観：指で触り、ベタツキの有無を調べた。

ベタツキ無し … ○

ベタツキ有り … ×

(2) 水の接触角：被膜に純水5 μ lを垂らし、コンタクト・アングル・メーター（Contact Angle Meter CA-A：協和科学株式会社製）を用いて25℃で測定した。

(3) 動摩擦係数：表面性測定機（HBIDON-14型：親東科学株式会社製）を用いて下記の条件で測定した。

摩擦子：SUS Ball

荷重：20g

速度：150 mm/min

(4) 耐候性：サンシャインウェザーメーター（スガ試験機製）中に1000時間暴露した後、光沢保持率を測定した。

光沢保持率が90%以上 … ○

光沢保持率が90%未満 … ×

(5) 耐溶剤性：トルエンに1時間浸漬後、被膜を観察した。

変化なし … ○

溶解 … ×

(6) 帯電防止性：STATIC HONESTOMETER TYPE S-4104（S HISHIDO CO., LTD.）を用いて下記の条件で耐電圧を測定した。

印加電圧：10kV×30秒

電極距離：20mm

【0027】実施例2～8

合成例1で得られたグラフト共重合体溶液の代わりに、合成例2～8で得られた各グラフト共重合体溶液を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、被膜性能を調べた。その結果を表3に示す。

【0028】比較例1

合成例1で得られたグラフト共重合体溶液の代わりに、合成例9で得られたグラフト共重合体溶液を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、被膜性能を調べた。その結果を表3に示す。

【0029】実施例9

合成例1で得られたグラフト共重合体溶液を、メチルエチルケトン/酢酸エチル（重量比1/1）の混合溶剤で、固形分が20重量%になるように希釈した溶液100重量部にイソシアヌレート結合HDIを2.7重量部及びジブチル錫ジオクテート0.05重量部を混合し、アルミ板にスピナーで塗布して3日間室温で風乾したところ、膜厚10 μ mの透明な被膜が得られた。この被膜について実施例1と同様に被膜性能を調べた。その結果を表3に示す。

【0030】実施例10

合成例1で得られたグラフト共重合体溶液の代わりに、合成例4で得られたグラフト共重合体溶液を使用した以

外は、実施例9と同様にして被膜を形成し、得られた被膜について被膜性能を調べた。その結果を表3に示す。 * 【0031】

	グラフト 共重合体	外観	水の接触角 (度)	動摩擦 係数	耐候性	耐電圧 (V)	耐溶剤性
実施例1	合成例1	○	106	0.058	○	0.23	×
実施例2	合成例2	○	103	0.064	○	0.35	×
実施例3	合成例3	○	100	0.051	○	0.20	×
実施例4	合成例4	○	101	0.047	○	0.11	×
実施例5	合成例5	○	98	0.083	○	0.38	×
実施例6	合成例6	○	106	0.048	○	0.29	×
実施例7	合成例7	○	105	0.049	○	0.39	×
実施例8	合成例8	○	104	0.060	○	0.21	×
比較例1	合成例9	○	95	0.115	○	0.75	×
実施例9	合成例1	○	105	0.053	○	0.20	○
実施例10	合成例4	○	101	0.048	○	0.12	○

【0032】

【発明の効果】本発明のグラフト共重合体を主成分とする被覆組成物は、耐候性、撥水性、防汚性、離型性、潤滑性に優れているだけでなく、帯電防止性能にも優れて 30
いる。更に、本発明のグラフト共重合体は枝ポリマーとして、オルガノポリシロキサンからなる枝ポリマーとポリオキシアルキレンからなる枝ポリマーを有することか

ら、従来のオルガノポリシロキサンからなる枝ポリマーのみを有する共重合体よりも撥水性、潤滑性に優れている。また、本発明のグラフト共重合体は、幹ポリマーにヒドロキシアルキルエステル類の共重合体を含む場合、このグラフト共重合体を主成分とする被覆組成物に多官能イソシアネート化合物を配合すると耐溶剤性も向上させることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成4年4月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】ラジカル重合性基含有シリコンマクロモノマーを使用したシリコン系グラフト共重合体は、

耐候性、撥水性、防汚性、離型性、潤滑性に優れていることから、被覆材料として大きな関心が持たれている（特開昭58-154766号、特開昭59-20360号、特開昭59-126478号、特開昭61-151272号、特開昭62-156172号）。然しながら、従来のシリコン系グラフト共重合体は、いずれも幹ポリマーがビニル系重合体、枝ポリマーがオルガノポリシロキサンのグラフト共重合体であり、これを主成分とする被覆材料は、帯電防止性能に劣るという欠点がある。